

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-84641

58

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)4月15日  
 B 01 J 39/16 8017-4G  
 C 08 F 8/36 MHR 7167-4J  
 // G 01 N 30/48 F-7621-2G 審査請求 未請求 発明の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 強酸性陽イオン交換樹脂及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-228074

⑰ 出 願 昭61(1986)9月29日

⑱ 発 明 者 石 黒 進 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑲ 発 明 者 太 田 浩 子 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑳ 発 明 者 森 口 征 矢 生 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

㉑ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門二丁目10番12号

㉒ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

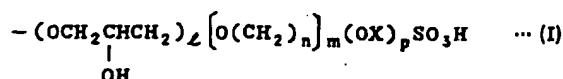
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

強酸性陽イオン交換樹脂及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) (A)グリシジルモノビニルエステルまたはグリシジルモノビニルエーテル及び(B)多価アルコールのポリビニルエステルを主成分とし、前記(A)成分が(B)成分で架橋されたゲル状共重合体の前記(A)成分に基づくグリシジル基に、一般式(I)

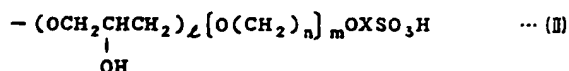


(式中、Xは2-ヒドロキシプロピレン基、プロピレン基またはブチレン基を表わす。ℓは0、1または2を表わし、mは0または1から15迄の整数を表わし、nは2から4の整数を表わし、pは0または1を表わし、pが0のときℓ及びmは0であり、Xが2-ヒドロキシプロピレン基のときはℓが0のときmは0であり、ℓが1のときmは0でなく、Xがプロピレン基ま

たはブチレン基のときはℓは0または1であり、ℓが1のときmは0である。)

て表わされる原子団が結合されている多孔性の共重合体から成ることを特徴とする強酸性陽イオン交換樹脂。

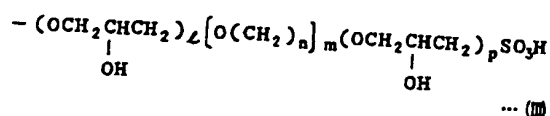
(2) (A)グリシジルモノビニルエステルまたはグリシジルモノビニルエーテル及び(B)多価アルコールのポリビニルエステルを主成分とし、前記(A)成分が(B)成分で架橋されたゲル状共重合体の前記(A)成分に基づくグリシジル基が水、グリセリンまたはポリアルキレングリコールにより開環変性されて生成する水酸基に、プロパンスルトンまたは、1,4-ブタンスルトンを作用させて、前記水酸基に一般式(II)



(式中、Xはプロピレン基またはブチレン基を表わし、ℓは0または1を表わし、mは0または1から15迄の整数を表わし、nは2から4までの整数を表わし、ℓが1のときmは0である。)

で表わされる原子団を結合させ、多孔性の共重合体を得ることを特徴とする強酸性陽イオン交換樹脂の製造方法。

(3) (A)グリシジルモノビニルエステルまたはグリシジルモノビニルエーテル及び(B)多価アルコールのポリビニルエステルを主成分とし、前記(A)成分が(B)成分で架橋されたゲル状共重合体の前記(A)成分に基づきグリシジル基に、または該グリシジル基が水またはグリセリンで開環変性されて生成する水酸基にエピハロヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルまたはポリエチレングリコールジグリシジルエーテルを結合させて得られる変性ゲル状共重合体のグリシジル基に、亜硫酸化合物を作用させて、前記グリシジル基に一般式(Ⅲ)



は、生体成分の分離や分析を目的とした液体クロマトグラフィー用の充てん剤として用いられている。しかし、これらのイオン交換体は、いずれも膨潤度が極めて高く、機械的強度が小さいため、高速液体クロマトグラフィー用充てん剤のような粒子径の小さい充てん剤を用いる用途には使用することができないという欠点を有する。

また、アクリル酸またはメタクリル酸とジビニルベンゼン共重合体のイオン交換体も知られている。しかしながら、この共重合体は、骨格のメタクリル酸やジビニルベンゼンの疎水性により、生体成分の疎水性吸着が起る場合があり、好ましくない。

さらに、シリカゲルの表面にイオン交換基を結合したイオン交換体も公知である。しかしながら、シリカゲルは弱アルカリ性の条件下で溶解するという欠点がある。

#### [ 発明が解決しようとする問題点 ]

本発明の目的は、前記従来のイオン交換体の欠点を克服して、機械的強度が大きく、化学的安定

#### 特開昭63-84641(2)

(式中、 $L$ は0, 1または2を表わし、 $m$ は0または1から15迄の整数を表わし、 $n$ は2から4までの整数を表わし、 $p$ は0または1を表わし、 $p$ が0のとき $L$ 及び $m$ は0であり、 $L$ が0のとき $m$ は0であり、 $L$ が1のとき $m$ は0でない。)で表わされる原子団を結合させ、多孔性共重合体を得ることを特徴とする強酸性陽イオン交換樹脂の製造方法。

#### 3.発明の詳細な説明

##### [ 産業上の利用分野 ]

本発明は、機械的強度及び化学的安定性にすぐれ、使用時における体積変化の小さい、例えば水溶液系的高速液体クロマトグラフィー用充てん剤として好適な親水性の強酸性陽イオン交換樹脂及びその製造方法に関する。

##### [ 従来の技術 ]

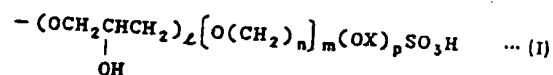
最近、たん白質や酵素などのイオン交換クロマトグラフィーによる分離が盛んに行われるようになった。例えば架橋デキストランや架橋アガロースにスルホン基を導入した強酸性陽イオン交換体

性にすぐれ、かつ膨潤度の小さい親水性の強酸性陽イオン交換樹脂及びその製造方法を提供するにある。

##### [ 問題点を解決するための手段 ]

本発明に従えば、上記目的を充足する親水性の強酸性陽イオン交換樹脂及びその製造方法が提供される。

即ち、本発明は、(A)グリシジルモノビニルエステルまたはグリシジルモノビニルエーテル及び(B)多価アルコールのポリビニルエステルを主成分とし、前記(A)成分が(B)成分で架橋されたゲル状共重合体(以下、本発明に係るゲル状共重合体という)の前記(A)成分に基づきグリシジル基に、一般式(Ⅰ)



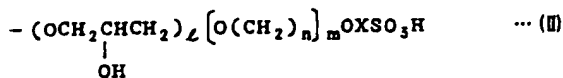
(式中、 $X$ は2-ヒドロキシプロピレン基、プロピレン基またはアチレン基を表わす。 $L$ は0, 1または2を表わし、 $m$ は0または1から15迄の整数を表わし、 $n$ は2から4の整数を表わし、 $p$

特開昭63-84641(3)

は0または1を表わし、pが0のとき $\ell$ 及びmは0であり、Xが2-ヒドロキシプロピレン基のときは $\ell$ が0のときmは0であり、 $\ell$ が1のときmは0でなく、Xがプロピレン基またはブチレン基のときは $\ell$ は0または1であり、 $\ell$ が1のときmは0である。)

で表わされる原子団が結合されている多孔性の共重合体から成ることを特徴とする強酸性陽イオン交換樹脂に関する。

また、本発明は、本発明に係るゲル状共重合体の前記グリシジル基が水、グリセリンまたはポリアルキレングリコールにより開環変性されて生成する水酸基に、プロパンスルホンまたは1,4-ブタンスルホンと作用させ、前記水酸基に一般式(III)



(式中、Xはプロピレン基またはブチレン基を表わし、 $\ell$ は0または1を表わし、mは0または1から15迄の整数を表わし、nは2から4迄の整

pが0のとき $\ell$ 及びmは0であり、 $\ell$ が0のとき、mは0であり、 $\ell$ が1のときmは0でない。)で表わされる原子団を結合させ、多孔性の共重合体を得ることを特徴とする強酸性陽イオン交換樹脂の製造方法に関する。

以下、本発明の親水性の強酸性陽イオン交換樹脂及びその製造方法について説明する。

本発明に係るゲル状共重合体は、特開昭53-1087条公報に記載されているように、例えば(A)グリシジルモノビニルエステルまたはグリシジルモノビニルエーテルと架橋剤としての(B)多価アルコールのポリビニルエステルとを希釈剤の存在下で水性懸濁重合することにより合成することができる。

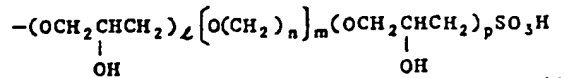
(A)成分のグリシジルモノビニルエステルとしては、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート等が用いられる。また、(A)成分のグリシジルモノビニルエーテルとしては、アリルグリシジルエーテル、メタアリルグリシジルエーテル等が用いられる。

一方、架橋剤としての(B)成分の多価アルコール

数を表わし、 $\ell$ が1のときmは0である。)

で表わされる原子団を結合させ、多孔性の共重合体を得ることを特徴とする強酸性陽イオン交換樹脂の製造方法に関する。

さらに、本発明は、本発明に係るゲル状共重合体の前記グリシジル基に、または該グリシジル基が水またはグリセリンで開環変性されて生成する水酸基にエピハロヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルまたはポリエチレングリコールジグリシジルエーテルを結合させて得られる変性ゲル状共重合体のグリシジル基に亜硫酸化合物と作用させて前記グリシジル基に一般式(IV)



(式中、 $\ell$ は0, 1または2を表わし、mは0または1から15迄の整数を表わし、nは2から4までの整数を表わし、pは0または1を表わし、

のポリビニルエステルとしては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、グリセリンジアクリレート、グリセリンジメタクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリントリメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、ソルビトールジメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレートをあげることができる。

なお、本発明においては、(A)成分を主成分とし、これと共重合し得る他の単量体を適宜併用することとは何ら差し支えない。

(B)成分の多価アルコールのポリビニルエステルは、全重合性単量体の5~90モル%の範囲内、好ましくは10~60モル%の範囲内になるように使用される。

重合の際に用いられる希釈剤としては、(A)成分及び(B)成分の溶媒で、かつ重合反応に不活性なも

特開昭63-84641(4)

のを用いる。また、希釈剤は、重合分散媒である水に不溶ないしは難溶性であることが必要である。このような希釈剤としては、クロルベンゼン、ジクロルメタン、ジクロルエタン、トリクロルエタン等のハロゲン化炭化水素；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル等の脂肪族または芳香族のエステル；ブチルアルコール、アミルアルコール、オクチルアルコール、ラウリルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類があげられる。

希釈剤の使用量は、用いられる(A)成分及び(B)成分の合計量100重量部に対して20～200重量部の範囲で用いられる。希釈剤の使用量が20重量部より少いと、得られる本発明に係るゲル状共重合体の孔量が少くなり、分離性能が低下し、200重量部より多すぎると本発明に係るゲル状共重合体の機械的強度が不足する。

重合に際して用いられる開始剤は、通常の懸濁重合に用いられる一般的なラジカル重合開始剤でよく、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、

2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系の開始剤や過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化化合物系の開始剤を用いることができる。

懸濁重合を行うに際しては、水相にポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン等の分散安定剤を加えておくことが好ましく、また(A)成分及び(B)成分等の重合性単量体が重合分散媒の水へ溶解するのを防止するため、水に塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化カルシウム等の塩類を溶解させておいてもよい。

水層の量は、有機層の量とほぼ同容量以上から約10倍容量までの量を使用される。

重合反応は、通常50～90℃で3～16時間行なわれる。重合終了後共重合体は、濾過、水洗し、さらに有機溶媒で洗浄する。

このようにして得られた本発明に係るゲル状共重合体粒子は、多孔性であって、100Å～2000Åの平均細孔径を有し、また平均粒子径は数ミクロンから100ミクロンの球状の粒子である。

ゲル状共重合体を常法により三フッ化ホウ素エーテラートを触媒として、40～80℃で1～5時間加熱することにより行われる。

スルホアルキル基の導入は、開環変性したゲル状共重合体を有機溶媒中でアルカリ金属の水酸化物を触媒としてプロパンスルホン、または1,4-ブタンスルホンと反応させることにより行う。反応温度及び反応時間は、通常は常温～100℃で2～24時間である。

また、(d)の方法におけるスルホン基の導入は、本発明に係るゲル状共重合体のグリシジル基に亜硫酸化合物を水溶液中で作用させることにより行われる。

さらに、(f)の方法におけるスルホン基の導入は、本発明に係る変性ゲル状共重合体のグリシジル基に亜硫酸化合物を水溶液中で作用させることにより行われる。

(f)の方法において、変性ゲル状共重合体は、本発明に係るゲル状共重合体を水またはグリセリンで開環変性し、次いで開環変性されて生成した水

本発明に係るゲル状共重合体のグリシジル基に、前記一般式(I)で表わされる原子団を結合させる方法としては、(i)本発明に係るゲル状共重合の(A)成分に基づきグリシジル基を水、グリセリンまたはポリエチレングリコールにより開環変性し、生成した水酸基にスルホアルキル基を結合させる方法、(ii)本発明に係るゲル状共重合体の(A)成分に基づきグリシジル基にスルホン基を結合させる方法、(iii)本発明に係る変性ゲル状共重合体のグリシジル基にスルホン基を結合させる方法があげられる。

(i)の方法において、水による開環変性は、硫酸または塩酸を触媒として、水中で本発明に係るゲル状共重合体を70℃～100℃で2～10時間加熱することにより行われる。触媒として使用する酸の濃度は0.05～1規定が好ましい。

グリセリンまたはポリエチレングリコールによる開環変性は、グリセリンまたはポリエチレングリコール中、またはグリセリンまたはポリエチレングリコールを含む有機溶媒中で、本発明に係る

特開昭63-84641(5)

酸基にエピハロヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、またはポリエチレングリコールジグリシジルエーテルのグリシジル基を有する化合物を結合させることによって合成することができる。本発明に係るゲル状共重合体のグリシジル基の水またはグリセリンによる開環変性は、前記(i)の場合と同様に行われる。開環変性したゲル状共重合体に上記グリシジル基を有する化合物を導入する方法としては、種々の方法を採用することができるが、以下に代表的な2つの方法を示す。

第1の方法は、開環変性されたゲル状共重合体に、水酸化ナトリウムまたは炭酸カリウム等の無機塩基の水溶液中でエピクロロヒドリンやエピプロモヒドリン等のエピハロヒドリンを反応させる。反応温度は常温～80℃、反応時間は1～8時間である。

第2の方法は、開環変性されたゲル状共重合体

反応時間は2時間～24時間である。

#### [発明の効果]

本発明により得られた親水性の強酸性陽イオン交換樹脂は、従来のイオン交換体に比較して以下のような利点を有している。

1) 機械的強度が大きく、例えば高速液体クロマトグラフィー用充填剤として使用した場合、溶離液を高速で送液することができ、迅速分析が可能となる。

2) 架橋度が高いため、膨潤度が小さく、高い塩濃度で使用可能である。

3) 広いpH範囲で安定であり、例えばシリカゲルを担体とする充填剤では適用できないアルカリ条件下でも安定に使用できる。

4) 樹脂表面が親水性の水酸基やエーテル基で覆われているため、十分な親水性を有し、生体成分等を分離する場合、疎水的吸着が少い。

#### [実施例]

以下、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以

に、水酸化ホウ素ナトリウムを含む水酸化ナトリウムまたは炭酸カリウムの無機塩水溶液中で、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、またはポリエチレングリコールジグリシジルエーテルを反応させるなどして行う。用いられるポリエチレングリコールジグリシジルエーテルは、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの繰返し単位 $-C_2H_4O-$ の繰返し数が1～10のものを用いるのが好ましい。

アルカリ水溶液の濃度は、通常1～10規定であることが好ましい。反応温度は常温～100℃、反応時間は1～24時間である。

(ii)の方法及び(i)の方法で使用される亜硫酸化合物としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウムなどがある。亜硫酸化合物の濃度は、1モル～5モル/lが好ましい。反応温度は、常温～100℃、

下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

##### (i) グリシジル基を有するゲル状共重合体粒子の製造

グリシジルメタクリレート500g、エチレングリコールジメタクリレート200g、n-ドデカノール150g、クロルベンゼン800g及びアゾビスイソブチロニトリル10gの混合物を、15gのポリビニルアルコールを溶解した6lの水溶液中に加え、高速で攪拌しながら60℃にて8時間懸濁重合を行った。反応物を冷却した後、生成した共重合体粒子を濾取し、水洗した。次に、この共重合体ケーキを4lのトルエンの中に入れ、室温で2時間攪拌した後濾過した。さらにこの共重合体ケーキを4lの変性アルコールに投入し、1時間攪拌した。この共重合体を濾過した後、変性アルコール2lで洗浄し、80℃にて8時間乾燥した。以上の操作を経た共重合体粒子を分級して、10～15ミクロンの粒子径のグリシジル基を有するゲル状共重合体210gを得た。

##### (2) 水による開環

## 特開昭63-84641(6)

(1)で得られたゲル状共重合体粒子10gを、0.5規定の硫酸水溶液100mlによく分散させ、攪拌しながら90℃にて4時間保持した。冷却後反応物を濾取し、水洗した。この反応物ケーキ中には遊離のエポキシ基は見出されなかった。

## (3) スルホプロピル基の導入

(2)で得られた開環変性されたゲル状共重合体粒子を乾燥した後、共重合体粒子10gをとり、ジメチルスルホキサイド100ml、プロパンスルホン1.5g、20%水酸化ナトリウム5mlを加え、30℃で7時間反応させた。反応終了後、粒子を水洗した。得られた粒子のイオン交換容量を中和滴定法により測定したところ、0.63ミリモル/g-drygelのスルホプロピル基の存在が認められた。

## 実施例2

## (4) グリセリンによる開環

(1)で得られたゲル状共重合体粒子10gをジオキサン50ml及びグリセリン50mlの混合溶液中に分散させて、三フッ化ホウ素エーテラート0.5ml

得られた共重合体粒子をアセトン及び水でよく洗浄し、30gの共重合体ケーキを得た。

## (7) スルホプロピル基の導入

(6)により得られた共重合体ケーキを乾燥した後、共重合体粒子10gをとり、(3)とまったく同様な方法でスルホプロピル基の導入を行ったその結果、0.45ミリモル/g-drygelのイオン交換容量をもつイオン交換樹脂が得られた。

## 実施例4

## (8) エピクロルヒドリンによるグリシジル基の導入

(2)で得られた開環変性したゲル状共重合体粒子のケーキ30gに2規定の水酸化ナトリウム60mlとエピクロルヒドリン20mlを加え、50℃にて2時間攪拌した。反応物を水及びアセトンで洗浄後、室温で乾燥した。この共重合体の一部をとり、1.3モルのチオ硫酸ナトリウムと反応させ、生成したOH<sup>-</sup>を滴定し、グリシジル基の定量を行った(ジュー、ボラス、ジャーナル・オブ・クロマトグラフィー第90巻、87~98頁、1974

を加えて70℃にて、4時間攪拌してグリシジル基へのグリセリンの付加反応を行った。得られた共重合体粒子をアセトン及び水でよく洗浄し、30gの共重合体ケーキを得た。共重合体ケーキ中には、遊離のエポキシ基は見出されなかった。

## (5) スルホプロピル基の導入

(4)により得られた開環変性されたゲル状共重合体粒子を乾燥した後、共重合体粒子10gをとり、(3)とまったく同様な方法でスルホプロピル基の導入を行った。その結果、0.53ミリモル/g-drygelのイオン交換容量をもつイオン交換樹脂が得られた。

## 実施例3

## (6) ポリエチレングリコールによる開環

(1)で得られたゲル状共重合体粒子10gをジオキサン50ml及びポリエチレングリコール200(平均分子量200)50mlの混合溶液中に分散させて、三フッ化ホウ素エーテラート0.5mlを加えて、70℃にて4時間攪拌してグリシジル基へのポリエチレングリコールの付加反応を行った。

年に記載されている方法に準拠)。

その結果、0.51ミリモル/g-drygelのグリシジル基の存在が認められた。

## (9) スルホン基の導入

(8)で得られた変性ゲル状共重合体10gに25%亜硫酸ナトリウム水溶液60mlを加え、70℃で8時間攪拌した。次に、得られた反応物を水洗した。反応物を1部とり、中和滴定により、スルホン基の定量を行った。その結果、0.35ミリモル/g-drygelのスルホン基が認められた。

## 実施例5

## (10) 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルによるグリシジル基の導入

(2)で得られた開環変性した共重合体粒子のケーキ30gに1規定水酸化ナトリウム30ml、水素化ホウ素ナトリウム60%及び1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル30mlを加え、攪拌しながら30℃で5時間保持した。反応物を濾取し、アセトン洗浄、水洗さらにアセトン洗浄し、室温で乾燥した。

## 特開昭63-84641(7)

(3)と同様な方法で反応物中のグリシジル基を定量したところ、0.30ミリモル/g-drygelのグリシジル基が認められた。

## ① スルホン基の導入

①で得られた変性ゲル状共重合体粒子10gに(9)とまったく同様な方法でスルホン基の導入を行った。0.25ミリモル/g-drygelのイオン交換容量を有するイオン交換樹脂が得られた。

## 応用例 1

実施例<sup>131</sup>1-(3)で得られた陽イオン交換樹脂をステンレスカラム(内径8mm×長さ75mm)に充てんし、溶離液(A)に20ミリモルリン酸緩衝液(pH7.0)、溶離液(B)に20ミリモルリン酸緩衝液+0.5モル塩化ナトリウム(pH7.0)を用い、流速0.5ml/minで溶離液(Aから溶離液(B)に40分間のリニアグラジエントを行い、①ミオグロビン、②トリプシノーゲン、③リボスクレアーゼ-A、④α-キモトリプシノーゲンA、⑤チトクロームC、⑥リゾチームの混合物を分析したところ、第1図に示すように6つのたんぱく質を分離することができた。

オン交換容量の変化は認められなかった。これらのことから、本発明の陽イオン交換樹脂はアルカリ溶液中でもきわめて安定であることがわかる。

## 応用例 2

実施例5-①で得られた陽イオン交換樹脂をステンレスカラム(内径8mm×長さ75mm)に充てんし、応用例1と同様の分析条件で①ミオグロビン、②リボスクレアーゼ-A、③α-キモトリプシノーゲン-A、④チトクロームC、⑤リゾチームの混合物を分析したところ、第2図に示すように5つのタンパク質を分離することができた。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1-(3)で得られた本発明の陽イオン交換樹脂を用いて、たんぱく質混合物のイオン交換クロマトグラフィーを行ったとき得られたクロマトグラムである。

図中①はミオグロビン、②はトリプシノーゲン、③はリボスクレアーゼ-A、④はα-キモトリプシノーゲンA、⑤はチトクロームC、⑥はリゾチームの各ピークを示す。

比較例として、実施例1-(2)で得られた重合後水による開環のみを行った陽イオン交換基を保有しない共重合体を同様にステンレスカラムに充てんして、上記と同じ条件で①ミオグロビン、②トリプシノーゲン、③リボスクレアーゼ-A、④α-キモトリプシノーゲンA、⑤チトクロームC、⑥リゾチームの混合物の分析を行ったが6つの成分はほとんど同時に流出し、分離できなかった。

さらに、実施例1-(3)で得られたイオン交換樹脂を充てんしたカラムに1規定の食塩水溶液を1ml/minの流速で20時間送った。この場合、カラム圧は10kg/cm<sup>2</sup>であり、送液中のカラム圧の上昇は見られなかった。また、このカラムの上部を開けたところ、収縮によるスキマは見られなかった。

次いで、実施例1-(3)で得られたイオン交換樹脂5gを0.01規定の水酸化ナトリウム水溶液100ml中に入れ、室温で50時間放置した後、イオン交換容量を測定した結果、0.64meq/gであり、水酸化ナトリウム水溶液に浸ける前のイ

第2図は、実施例5-①で得られた本発明の陽イオン交換樹脂を用いて、たんぱく質混合物のイオン交換クロマトグラフィーを行ったとき得られたクロマトグラムである。

図中①はミオグロビン、②はリボスクレアーゼ-A、③はα-キモトリプシノーゲン-A、④はチトクロームC、⑤はリゾチームの各ピークを示す。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 菊地 精一

特開昭63-84641(8)

